

**Method and device for deionising cooling media for fuel cells**

Patent Number: ☐ US2004028963  
Publication date: 2004-02-12  
Inventor(s): FISCHER ANDREAS (DE); KORMANN CLAUDIUS (DE)  
Applicant(s):  
Requested Patent: ☐ DE10104771  
Application Number: US20030466562 20030717  
Priority Number(s): DE20011004771 20010202; WO2002EP01074 20020201  
IPC Classification: H01M8/04  
EC Classification: H01M8/04B4  
Equivalents: ☐ CA2435593, ☐ EP1407506 (WO02063707), A3, JP2004526280T,  
☐ WO02063707

**Abstract**

The present invention relates to a process for the deionization of a cooling medium in a fuel cell (11) circulating in a cooling circuit (20), in which the cooling medium is subjected to at least intermittent, but preferably continuous, electrochemical deionization. To this end, at least one electrode deionization cell (23), through which a diluate stream (27) serving as cooling medium and a concentrate stream (28) flow, is arranged in the cooling circuit. The concentrate stream (28) may be part of a secondary cooling circuit.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

( THIS PAGE BLANK (USPTO) )



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 04 771 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
H 01 M 8/04

71 Aktenzeichen: 101 04 771.1  
22 Anmeldetag: 2. 2. 2001  
43 Offenlegungstag: 8. 8. 2002

DE 101 04 771 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

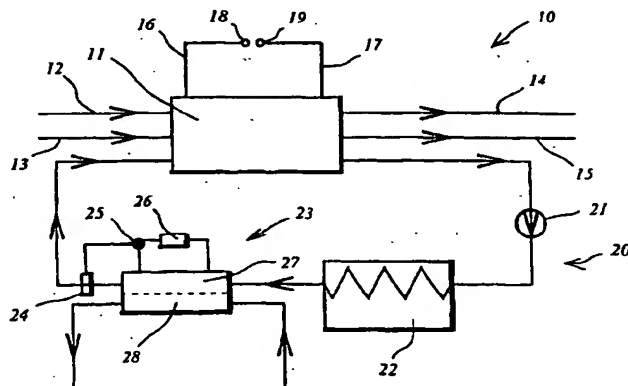
74 Vertreter:  
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

72 Erfinder:  
Kormann, Claudius, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;  
Fischer, Andreas, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren und Vorrichtung zum Entionisieren von Kühlmedien für Brennstoffzellen

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entionisieren eines in einem Kühlkreislauf (20) zirkulierenden Kühlmediums einer Brennstoffzelle (11), wobei man das Kühlmedium zumindest intermittierend, vorzugsweise aber kontinuierlich elektrochemisch entionisiert. Dazu ist in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Elektrodeionisationszelle (23) angeordnet, die von einem als Kühlmedium dienenden Diluatstrom (27) und einem Konzentratstrom (28) durchströmt wird. Der Konzentratstrom (28) kann Teil eines Sekundärkühlkreislaufes sein.



DE 101 04 771 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entionisieren von Kühlmedien für Brennstoffzellen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Brennstoffzellen sind Vorrichtungen, in denen ein Brennstoff, wie z. B. Methanol, Ethanol, Wasserstoff oder entsprechende Gemische, mit einem Verbrennungsmittel, wie z. B. reinem Sauerstoff, Luft, Chlor- oder Bromgas, kontrolliert verbrannt werden kann, wobei die dabei freigesetzte Reaktionsenergie nicht nur in thermische Energie, sondern auch in elektrische Energie umgewandelt wird. Brennstoffzellen werden seit mehreren Jahrzehnten insbesondere in der Raumfahrt zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt. Aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades, ihrer geringen oder völlig fehlenden Schadstoffemission und ihrer geringen Geräuschkentwicklung im Betrieb, ist das Interesse am Einsatz von Brennstoffzellen auch in anderen Bereichen in den letzten Jahren stark gestiegen. Hier sind insbesondere der Fahrzeug- und der Kraftwerksbereich zu nennen.

[0003] Brennstoffzellen werden typischerweise nach der Art des Elektrolyten, der die Anoden- und die Kathodenkammer voneinander trennt, klassifiziert. Ein besonders interessanter Brennstoffzellentyp, der sich insbesondere für den Einsatz in kleineren Kraftwerken und für den mobilen Einsatz (beispielsweise als Fahrzeugantrieb) eignet, ist die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Bei dieser Art von Brennstoffzelle wird eine ionenleitfähige Membran als Elektrolyt verwendet. Eine einzelne Festpolymer-Brennstoffzelle umfasst im allgemeinen eine sogenannte Membran/Elektrode-Einheit (membrane electrode assembly, MEA), bei der eine ionenleitfähige Membran zwischen einer Kathode und einer Anode angeordnet ist. Die ionenleitfähige Membran dient dabei gleichzeitig als Trennwand und als Elektrolyt. An der Grenzfläche zwischen den Elektroden und der Membran sind Katalysatorpartikel angeordnet, welche die Umsetzungsreaktion in der Brennstoffzelle fördern. Die Elektroden stehen typischerweise mit porösen Stromsammelern in Kontakt, welche außerdem die Elektrodenstruktur stabilisieren und eine Zufuhr von Brennstoff und Verbrennungsmittel erlauben. Da die Betriebsspannung einer Einzelzelle normalerweise weniger als 1 Volt beträgt, bestehen die meisten Brennstoffzellen aus einem Zellstapel, bei dem zur Erzeugung einer höheren Spannung zahlreiche aufeinander gestapelte Einzelzellen in Serie geschaltet sind. Die typische Betriebstemperatur einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle liegt im Bereich von 100°C. Höhere Temperaturen können zu einer Beschädigung der Membran führen. Da die elektrochemische Reaktion zwischen dem Brennstoff und den Verbrennungsmitteln exotherm verläuft, muss die Brennstoffzelle üblicherweise gekühlt werden, damit die gewünschte Betriebstemperatur eingehalten werden kann. Da eine relativ große Wärmemenge bei nur geringer Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur abgeführt werden muss, werden typischerweise flüssige Kühlmittel eingesetzt, die eine ausreichend hohe Wärmekapazität besitzen. Daher sind wässrige Kühlmittel besonders gut geeignet.

[0004] Wässrige Kühlmittel weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie bei den metallischen Bestandteilen des Kühlkreislaufs und der Brennstoffzelle zur Korrosion beitragen können. Außerdem stellt ein Kühlmedium, das eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweist, ein Sicherheitsproblem bei Brennstoffzellstapeln dar, die bei einer höheren Spannung, beispielsweise bei etwa 50 Volt, betrieben werden.

[0005] Da die elektrische Leitfähigkeit eines wässrigen Kühlmediums mit abnehmender Ionenkonzentration ebenfalls abnimmt, wurde bereits vorgeschlagen, entionisierte

Kühlmedien für Brennstoffzellen zu verwenden. Beispielsweise ist aus US 5,200,278 oder WO 00/17951 bekannt, Ionenaustauscher im Kühlkreislauf anzuordnen, so dass das wässrige Kühlmittel für einen gewissen Zeitraum weitgehend frei von ionischen Verunreinigungen bleibt. Wird entionisiertes Wasser als Kühlmittel verwendet, so kann dieses gleichzeitig zur Befeuchtung der in die Brennstoffzelle strömenden Reaktionsteilnehmer verwendet werden, um eine ausreichende Hydratisierung der Polymermembran zu gewährleisten. Nachteilig an den bekannten Systemen ist allerdings, dass der Ionenaustauscher nach einer gewissen Betriebszeit erschöpft ist und ausgetauscht werden muss. Dies ist folglich mit einem hohen Wartungs- und Kostenaufwand verbunden.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Entionisieren eines Kühlmediums für eine Brennstoffzelle bereitzustellen, das einen weitgehend wartungsfreien Betrieb ermöglicht und einen durch Erschöpfung des Ionenaustauschers erzwungenen Stillstand der Brennstoffzelle vermeidet.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren Entionisieren eines Kühlmediums einer Brennstoffzelle gemäß vorliegendem Anspruch 1. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, das in einem ersten Kühlkreislauf zirkulierenden Kühlmedium zumindest intermittierend elektrochemisch zu entionisieren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet der Kühlkreislauf der Brennstoffzelle praktisch wartungsfrei. Sobald beispielsweise ein Leitfähigkeitssensor einen Anstieg der Leitfähigkeit des Kühlmediums registriert, was einer Zunahme der Ionenkonzentration entspricht, kann Spannung an die Elektroden einer in dem Kühlkreislauf angeordneten elektrochemischen Zelle angelegt werden, welche einen Teil der Ionen aus dem Kühlkreislauf entfernt. Bevorzugt verwendet man Elektrodialysezellen, welche mit oder ohne Ionenaustauscher betrieben werden können. Werden Ionenaustauscher verwendet, so bezeichnet man die entsprechenden Zellen auch als Elektrodeionisationszellen. In derartigen Zellen finden die Entionisierung des Mediums und die Regeneration der Ionenaustauscher gleichzeitig statt.

[0008] In dem Kühlkreislauf sind ein oder mehrere Wärmetauscher angeordnet. Gemäß einer Variante der Erfindung ist der erste Kühlkreislauf gleichzeitig der einzige Kühlkreislauf und der oder die Wärmetauscher stehen beispielsweise mit Luft oder Wasser oder einem anderen geeigneten Kühlmedium in Kontakt. Der erste Kühlkreislauf kann allerdings auch als Primärkreislauf mit einem zweiten Kreislauf (Sekundärkreislauf) in thermischem Kontakt stehen.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Entionisierung des Kühlmediums kontinuierlich während des Betriebs der Brennstoffzelle durchgeführt.

[0010] Da bei Verwendung von Ionenaustauschern niedrigere Restleitfähigkeiten des Kühlmediums erreicht werden können als bei einer reinen Elektrodialyse, verwendet man bevorzugt Elektrodeionisationszellen und führt dabei das Kühlmedium als Diluatstrom durch die Zelle. Elektrodeionisationszellen sind an sich bekannt und werden beispielsweise zum Entsalzen von Meerwasser verwendet. Eine solche Elektrodeionisationszelle kann z. B. aus einem Mischbett aus Anionen- und Kationenaustauscherharzen bestehen. Gemäß einer anderen Variante werden Anionen- und Kationenaustauscherharze in zwei getrennten Kammern angeordnet. Die Ionenaustauscherpackungen werden von dem Diluat durchströmt und sind durch ionenselektive Membranen von dem Konzentratstrom getrennt.

[0011] Vorteilhaft kühlt man den Diluatstrom vor dem En-

tionisieren ab, um die Temperatur der mit den Ionenauscherkomponenten in Kontakt stehenden Lösungen niedrig zu halten. Dazu kann man beispielsweise die Elektrodeionisationszelle stromabwärts (bezogen auf die Strömungsrichtungen des Diluats) von den Kühlern oder Wärmetauschern des ersten Kühlkreislages anordnen.

[0012] Gemäß einer besonders bevorzugten Variante ist der erste Kühlkreislauf als Primärkühlkreislauf ausgestaltet, wobei der abgereicherte Diluatstrom mit den korrosionsgefährdeten Bauteilen in Kontakt kommt. Den Konzentrationsstrom der Elektrodeionisationszelle kann man dann in einem zweiten Kühlkreislauf, dem Sekundärkühlkreislauf, zirkulieren lassen und in einem Hauptwärmetauscher abkühlen. Den abgekühlten Konzentrationsstrom kann man anschließend zum Abkühlen des Diluatstroms verwenden. Der Sekundärkreislauf des Konzentrationsstroms kann eine Wasserzufuhr aufweisen, mit der Wasserverluste, die im Betrieb bei der Regeneration der Ionenauscher entstehen, ausgeglichen werden können. Bei dieser Variante wird bevorzugt über einen Primärkühler die Wärme des Diluatstroms nach Verlassen der Brennstoffzelle an den Sekundärkreislauf mit dem Konzentrationsstrom abgeführt. Anschließend durchläuft der gekühlte Diluatstrom die Elektrodeionisationszelle. Der aufgeheizte Konzentrationsstrom wird über den Hauptkühler und anschließend in die Elektrodeionisationszelle geleitet, wo er die aus dem Diluat migrierenden Ionen aufnimmt.

[0013] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbaren ionischen Leitfähigkeiten im abgereicherten Diluatstrom liegen abhängig von der Eingangsleitfähigkeit üblicherweise unter  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Es können sogar Leitfähigkeiten von unter  $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht werden.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit in allgemeiner Form die Verwendung einer Elektrodeionisationszelle zum Entionisieren des Kühlmediums einer Brennstoffzelle.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Brennstoffzellenaggregat mit wenigstens einer Brennstoffzelle und einem ersten Kühlkreislauf für die Brennstoffzelle, wobei das Brennstoffzellenaggregat dadurch gekennzeichnet ist, dass in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Elektrodeionisationszelle angeordnet ist, die von einem als Kühlmedium dienenden Diluatstrom und einem Konzentrationsstrom in durchströmt wird. Es können verschiedenste, an sich bekannte Elektrodeionisationszellen verwendet werden (vgl. beispielsweise Ganzl et al. "Electrodeionization", Ultrapure Water, July/August 1997).

[0016] Für die Elektroden der Elektrodeionisationszellen können geeignete Materialien wie z. B. Edelmetalle, insbesondere Platin, Metalloxide oder Graphite verwendet werden. Die Kathoden können beispielsweise auch aus Stahl oder Nickel bestehen. Der Abstand zwischen den Membranen beträgt üblicherweise mehrere hundert  $\mu\text{m}$  bis wenige cm. Die Stromdichten sind abhängig von der Restleitfähigkeit der Lösungen und können wenige  $\text{mA}/\text{m}^2$  bis mehrere  $\text{A}/\text{m}^2$  betragen. Bei einem kontinuierlichen Betrieb liegt der Energiebedarf einer solchen Elektrodeionisationszelle bei unter einem Watt pro Liter Lösung.

[0017] Gemäß einer Variante der Erfindung weisen die Kammern der Elektrodeionisationszelle keine Ionenauscherpackungen auf. In diesem Fall wird die Zelle als reine Elektrodialysezelle betrieben. Die erreichbaren Restleitfähigkeiten sind jedoch höher als im Falle einer vergleichbaren Elektrodeionisationszelle mit Ionenauscherpackungen.

[0018] Besonders bevorzugt sind jedoch Ionenauscherpackungen vorgesehen. Der Ionenauscher kann beispielsweise aus einem Mischbett aus Anionen- und Kationenauscherharzen bestehen, welches kathodenseitig durch eine Kationenauschermembran und anodenseitig durch eine

Anionenauschermembran begrenzt ist. Die Packungen wird von dem abzureichernden Diluatstrom durchströmt. Die Ionenauschermembranen sind auf der dem Ionenauscherbett gegenüberliegenden Seite in Kontakt mit dem Konzentrationsstrom, der gleichzeitig in Kontakt mit den Elektroden steht, zwischen welchen das elektrische Feld aufgebaut wird. Diese Variante bietet die Möglichkeit, mehrere Diluat- und Konzentrationskammern alternierend aufzubauen, um bei gleicher Elektrodenfläche einen höheren Volumendurchsatz zu ermöglichen.

[0019] Gemäß einer anderen Variante werden Kationenauscher- und Anionenauscherharze in zwei getrennten Kammern vom Diluat durchströmt. Die Kationenauscherharzpackung wird dabei auf einer Seite von einer Kationenauschermembran vom Konzentrationsstrom und auf der anderen Seite von einer sogenannten bipolaren Membran von der Anionenauscherharzpackung abgegrenzt. An der bipolaren Membran werden Protonen auf der Seite der Kationenauscherharzpackung und Hydroxylionen auf der Seite der Anionenauscherharzpackung freigesetzt. Die Anionenauscherharzpackung wird ihrerseits von einer Anionenauschermembran vom Konzentrationsstrom abgegrenzt.

[0020] Bevorzugt umspült der Konzentrationsstrom die Elektroden der Elektrodeionisationszelle. Wenn Bestandteile des Konzentrationsstroms empfindlich gegen Elektrodenreaktionen sind, kann man beispielsweise die Elektroden durch eine einfache ionenselektive Membran abschirmen, so dass auch anodisch bzw. kathodisch instabile Komponenten im Konzentrationsstrom vorliegen können. So kann man beispielsweise Glykole als Frostschutz zusetzen. Das Kühlmedium kann auch noch zusätzliche Korrosionsinhibitoren enthalten, wie zum Beispiel die in der Patentanmeldung DE-A 100 63 951 beschriebenen ortho-Kieselsäureester. Die ortho-Kieselsäureester haben vorzugsweise vier gleiche Alkoholat-Substituenten, der Form Tetra(Alkoholat)silan. Typisches Beispiel für geeignete Kieselsäureester sind reine Tetraalkoxysilane, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra(n-propoxy)silan, Tetra(iso-propoxy)silan, Tetra(n-butoxy)silan, Tetra(tert.-butoxy)silan, Tetra(2-ethylbutoxy)silan, Tetra(2-ethylhexoxy)silan oder Tetra[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]silan. Die genannten Substanzen sind entweder kommerziell erhältlich oder durch einfache Umeesterung eines Äquivalents Tetramethoxysilan mit vier Äquivalenten des entsprechenden längerketigen Alkohols oder Phenols durch Abdestillieren von Methanol herstellbar.

[0021] Als Kationenauschermembranen eignen sich insbesondere perfluorierte Membranen, wie beispielsweise Nafion®117, welches von der Firma DuPont hergestellt wird. Durch die Membranen diffundierendes Wasser wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung an den gasentwickelnden Elektroden zu Wasserstoff bzw. Sauerstoff zersetzt. Gemäß einer weiteren Variante können auch Gasdiffusions-elektroden eingesetzt werden, welche anodenseitig zugeführten Wasserstoff zu Protonen umsetzen und kathodenseitig Sauerstoff zu Wasser reduzieren. Bei einer derartigen Variante kann die Elektroden/Membran-Einheit direkt an den Diluatstrom angrenzen.

[0022] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf in den beigefügten Zeichnungen in dargestellte Ausführungsbeispiele ausführlicher erläutert.

[0023] In den Zeichnungen zeigt:

[0024] Fig. 1 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellenaggregats mit einem Kühlkreislauf, in welchem eine Elektrodeionisationszelle angeordnet ist;

[0025] Fig. 2 eine detailliertere Darstellung der Elektrodeionisationszelle aus Fig. 1, bei welcher der Ionenauscher als Mischbettpackung ausgebildet ist;

[0026] Fig. 3 eine Variante der Fig. 2, bei welcher der Ionentauscher separate Kammern für Anionen- bzw. Kationentauscherharze aufweist;

[0027] Fig. 4 eine weitere Variante der Fig. 2, bei welcher eine Membran-Elektroden-Einheit vorgesehen ist; und

[0028] Fig. 5 eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellenaggregats, bei welchem der Konzentratstrom einen Sekundärkühlkreislauf bildet.

[0029] In Fig. 1 ist ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellenaggregat 10 schematisch dargestellt. Das Brennstoffzellenaggregat 10 umfasst einen Brennstoffzellenstapel 11, der Zuführleitungen für den Brennstoff 12, beispielsweise Wasserstoffgas, und Zuführleitungen für das Verbrennungsmittel 13, beispielsweise Luft oder Sauerstoff, aufweist. Bei der Zufuhr von gasförmigen Substanzen wird zumindest eines der zugeführten Gase vor der Einleitung in den Brennstoffzellenstapel 11 befeuchtet, um ein Austrocknen der Polymermembranen zu verhindern. Die Reaktionsprodukte können den Brennstoffzellenstapel 11 über Auslassleitungen 14, 15 verlassen. Wird die Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben, so entsteht als Reaktionsprodukt Wasser, welches teilweise zum Befeuchten der über die Leitungen 12 und 13 einströmenden Gase verwendet werden kann. Im Fall der in Fig. 5 dargestellten Variante mit sekundärem Kühlkreislauf kann ein anderer Teil des entstehenden Wassers auch zum Ausgleich der im sekundären Kühlkreislauf auftretenden Wasserverluste verwendet werden, wie weiter unten detaillierter beschrieben werden wird. Der von dem Brennstoffzellenstapel 11 erzeugte Strom kann über Sammelleitungen 16, 17 zu positiven bzw. negativen Anschlussklemmen 18, 19 geführt werden.

[0030] Das Brennstoffzellenaggregat 10 weist einen ersten Kühlkreislauf auf, der insgesamt mit der Bezugsziffer 20 bezeichnet ist. Als Kühlmittel kann beispielsweise Wasser verwendet werden, welches je nach Einsatzgebiet weitere Hilfsstoffe, wie beispielsweise Frostschutzmittel oder Korrosionsinhibitoren enthalten kann. In dem Kühlkreislauf ist eine Umwälzpumpe 21 angeordnet, welche die Förderung des Kühlmediums bewirkt. Das Kühlmedium wird durch einen Wärmetauscher 22 transportiert, welcher beispielsweise mit Umgebungsluft in thermischem Kontakt steht. Es kann jedoch auch, wie im Zusammenhang mit Fig. 5 beschrieben wird, ein thermischer Kontakt zu einem zweiten Kühlkreislauf realisiert werden. Stromabwärts von dem Wärmetauscher 22 ist bei dem erfindungsgemäßen Brennstoffzellenaggregat eine Elektrodeionisationszelle 23 angeordnet, welche die Ionenkonzentration im Kühlmittelkreislauf 20 verringert. Die Elektrodeionisationszelle 23 kann intermittierend betrieben werden. Man kann beispielsweise im Kühlkreislauf 20 einen Leitfähigkeitssensor 24 anordnen, welcher über einen Schalter 25 eine von einer Spannungsquelle 26 gelieferte Gleichspannung auf die Elektroden der Elektrodeionisationszelle schaltet.

[0031] Das Kühlmedium des Kühlkreislaufs 20 fließt als sogenannter Diluatstrom 27 durch die Elektrodeionisationszelle 23. Ionen werden in dem Diluatstrom 27 abgereichert und in einem ebenfalls durch die Zelle 23 geführten Konzentratstrom 28 angereichert. Ein besonderer Vorteil der Elektrodeionisationszelle ist darin zu sehen, dass im Betrieb gleichzeitig mit der Entionisierung des Diluats eine Regeneration der in der Zelle vorzugsweise angeordneten Ionentauscher stattfindet. Eine Erschöpfung des Ionentauschers, wie sie beispielsweise bei dem in WO 00/17951 beschriebenen Verfahren auftritt, wird bei der erfindungsgemäß vorgesehenen Verwendung einer Elektrodeionisationszelle zum Entionisieren vermieden. Der für die Entsalzung und Regeneration erforderliche Energieaufwand ist relativ gering, so dass

die Zelle vorteilhaft auch kontinuierlich betrieben werden kann. Je nach Eingangsleitfähigkeit des Kühlmittels werden mit einer Leistung von weniger einem Watt pro Liter Lösung Ausgangsleitfähigkeiten von unter 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und sogar bis herab zu 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht (zum Vergleich sei angemerkt, dass im Dissoziationsgleichgewicht von reinem Wasser die minimal erreichbare Restleitfähigkeit ca. 0,05  $\mu\text{S}/\text{cm}$  beträgt).

[0032] Es können unterschiedlichste an sich bekannte Elektrodeionisationszellen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die Funktionsweise einer Elektrodeionisationszelle und typische Ausführungsbeispiele derartiger Zellen werden im folgenden unter Bezugnahme auf die Fig. 2 bis 4 kurz beschrieben.

[0033] Prinzipiell besteht eine Elektrodeionisationszelle aus einem Membranstapel, in welchen anionen- und kationenpermeable Ionentauschermembranen alternierend angeordnet sind. Durch Abstandshalter werden zwischen den Membranen parallele Fließkanäle gebildet. Jeder zweite Kanal ist mit Ionentauscherharz in dichter Packung befüllt. Durch die Ionentauscherpackungen fließt das abzureichernde Diluat, während in den dazwischen liegenden Kanälen das Konzentrat geführt wird, in welchem die aus dem Diluat entfernten Ionen angereichert werden. Der Membranstapel wird durch ein Elektrodenpaar begrenzt, über das transversal ein Gleichspannungsfeld angelegt wird.

[0034] In der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird das Diluat 27 durch mehrere Kanäle 29, 30 geleitet, die jeweils mit einem Mischbett aus Anionen- und Kationentauscherharzen gefüllt sind. Der Membranstapel wird von einer Kathode 31 und einer Anode 32 begrenzt. Die Ionentauscherpackungen sind kathodenseitig durch eine Kationentauschermembran 33, 34 und anodenseitig durch eine Anionentauschermembran 35, 36 begrenzt. Zwischen den einzelnen Diluatkanälen 29, 30 wird der Konzentratstrom 28 geführt. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes werden die Ionen über das Ionentauscherharz und die Membranen aus dem Diluatkanal in den Konzentratkanal übergeführt. Durch den alternierenden Aufbau von Diluat- und Konzentratkanälen ist es möglich, bei gegebener Elektrodenfläche einen höheren Volumendurchsatz zu erreichen. Im Eintrittsbereich 37, 38 des Diluats in die Kanäle 29, 30 werden Kationen über die kationenpermeable Membran 33, 34 und Anionen über die anionenpermeable Membran 35, 36 in den Konzentratkanal 28 überführt. Im Austrittsbereich 39, 40 tritt dagegen vermehrt die Dissoziation von Wasser auf, wobei die gebildeten Protonen und Hydroxylionen die Ionentauscher in die  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Form überführen. Die im Eingangsbereich freigesetzten Ionen werden über die Harzoberfläche weitergeleitet, so dass gleichzeitig mit der Entionisierung eine Regeneration der Ionentauscherharze gewährleistet ist.

[0035] Bei der in Fig. 3 dargestellten Variante der Elektrodeionisationszelle 23 liegt im Gegensatz zur Variante der Fig. 2 kein Mischbett vor, sondern das Kühlmedium für die Brennstoffzelle wird als Diluat 27 zunächst durch eine Kationentauscherharzpackung 41 und anschließend durch eine Anionentauscherharzpackung 42 geleitet. Im dargestellten Beispiel sind die Packungen 41 und 42 als Doppellage ausgebildet und werden durch eine sogenannte bipolare Membran 43 voneinander getrennt. An der bipolaren Membran 43 werden Protonen auf der Seite der Kationentauscherharzpackung 41 und Hydroxylionen auf der Seite der Anionentauscherharzpackung 42 freigesetzt. Die Kationentauscherharzpackung 41 wird zu Kathode 44 hin von einer kationenpermeablen Membran 45 begrenzt, während die Anionentauscherharzpackung 42 zur Anode 46 hin von einer anionenpermeablen Membran 47 begrenzt wird. Die Harz-

pellage wird demnach nur an ihrer Ober- und Unterseite von dem Konzentrat 28 umströmt.

[0036] In den dargestellten Beispielen lassen sich die Elektroden durch geeignete Membranen gegen die Konzentratlösung abschirmen, so dass auch anodisch bzw. kathodisch instabile Komponenten im Konzentratstrom vorliegen können. Die Kathode lässt sich beispielsweise durch eine anionenpermeable Membran und die Anode und eine kationenpermeable Membran abschirmen. Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich daher insbesondere zur Entionisierung von Kühlmitteln von Brennstoffzellen, die aufgrund ihres Anwendungsbereichs mit Frostschutzmitteln versetzt werden müssen. So ist die Erfindung für Anwendungen im Automobilbereich besonders geeignet, da beispielsweise Wasser/Glykoll-Gemische als Kühlmittel verwendet werden können.

[0037] Durch die Membranen diffundierendes Wasser wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung an den gasentwickelnden Elektroden zu Wasserstoff bzw. Sauerstoff versetzt.

[0038] Auch bei dem Ausführungsbeispiel der Fig. 4 werden wieder eine separate Kationentauscherpackung 48 und Anionentauscherpackungen 49 verwendet. Die Elektroden sind als Membran/Elektroden Einheit ausgebildet. So liegt die Anode 50 mit einer zwischengeschalteten kationenpermeablen Membran 51 unmittelbar an der Kationentauscherpackung 48 an, während die Kathode 52 mit einer anionenpermeablen Membran 53 an der Anionentauscherpackung 49 anliegt. Der Konzentratstrom 28 wird in einem Kanal zwischen den Packungen 48 und 49 geführt und ist durch eine kationenpermeable Membran 54 bzw. eine anionenpermeable Membran 55 begrenzt.

[0039] Die Elektroden können als Gasdiffusionselektroden ausgebildet sein.

[0040] Schließlich zeigt Fig. 5 eine Variante des Brennstoffzellenaggregats 10 der Fig. 1, bei welcher der Konzentratstrom 28 als Sekundärkühlkreislauf 56 dient. Die Komponenten, die bereits im Zusammenhang mit der Variante der Fig. 1 beschrieben wurden, sind mit den gleichen Bezugsziffern bezeichnet und werden hier nicht mehr erläutert. Der Konzentratstrom 28 nimmt in dem Wärmetauscher 22 Wärme aus dem Diluatstroms 27 auf. Der gekühlte Diluatstrom 27 wird der Elektrodeionisationszelle 23 zugeführt. Der erwärmte Konzentratstrom wird zunächst über einen Hauptwärmekühler 57 geleitet und nach Abkühlung ebenfalls der Elektrodeionisationszelle zugeführt. In dem Sekundärkühlkreislauf 56 ist eine Förderpumpe 58 angeordnet. Über eine Leitung 59 können bei Bedarf Wasserverluste in dem Sekundärkühlkreislauf 56 ersetzt werden. Wird die Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff gespeist, kann ein Teil des als Reaktionsprodukt anfallenden Wassers aus den Leitungen 14, 15 über die Leitung 59 in den Sekundärkühlkreislauf 56 eingespeist werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entionisieren eines in einem ersten Kühlkreislauf zirkulierenden Kühlmittels einer Brennstoffzelle, wobei man das Kühlmittel zumindest intermittierend elektrochemisch entionisiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kühlmittel kontinuierlich entionisiert.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man beim Entionisieren das Kühlmittel als Diluatstrom durch eine Elektrodeionisationszelle führt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

dass man den Diluatstrom vor dem Entionisieren abkühlt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Konzentratstrom der Elektrodeionisationszelle in einem zweiten Kühlkreislauf abkühlt und anschließend zum Abkühlen des Diluatstroms verwendet.

6. Verwendung einer Elektrodeionisationszelle zum Entionisieren eines Kühlmittels einer Brennstoffzelle.

7. Brennstoffzellenaggregat (10) mit wenigstens einer Brennstoffzelle (11) und einem ersten Kühlkreislauf (20) für die Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kühlkreislauf (20) wenigstens eine Elektrodeionisationszelle (23) angeordnet ist, die von einem als Kühlmittel dienenden Diluatstrom (27) und einem Konzentratstrom (28) durchströmt wird.

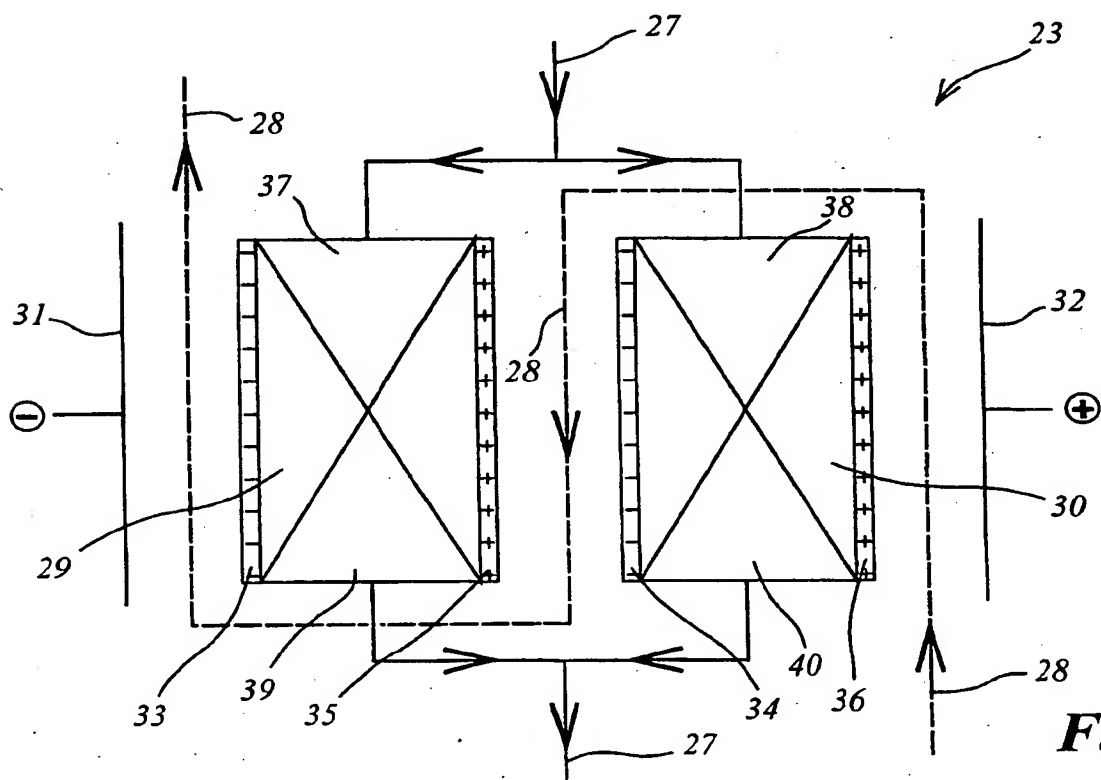
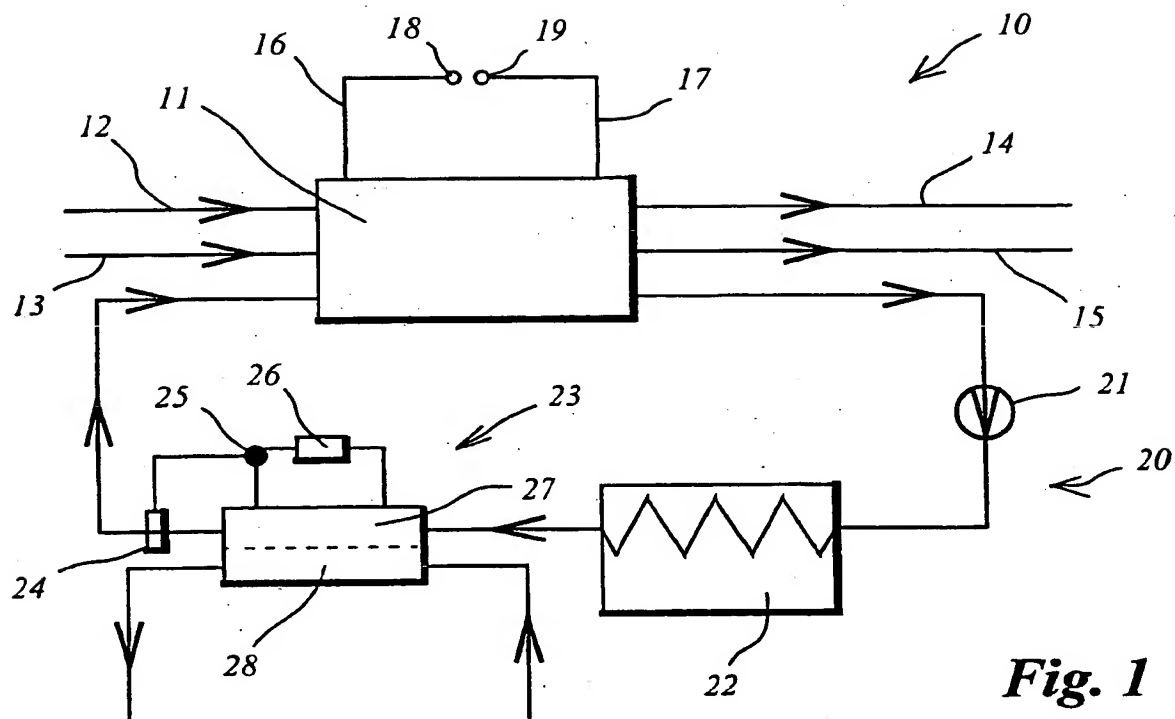
8. Brennstoffzellenaggregat gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodeionisationszelle (23) ein von dem Diluatstrom (27) durchströmtes Mischbett (29, 30) aus Anionen- und Kationentauscherharzen umfasst.

9. Brennstoffzellenaggregat gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodeionisationszelle eine von dem Diluatstrom (27) durchströmte erste Kammer mit einem Kationentauscherharz (41; 48) und eine zweite Kammer mit einem Anionentauscherharz (42; 49) umfasst.

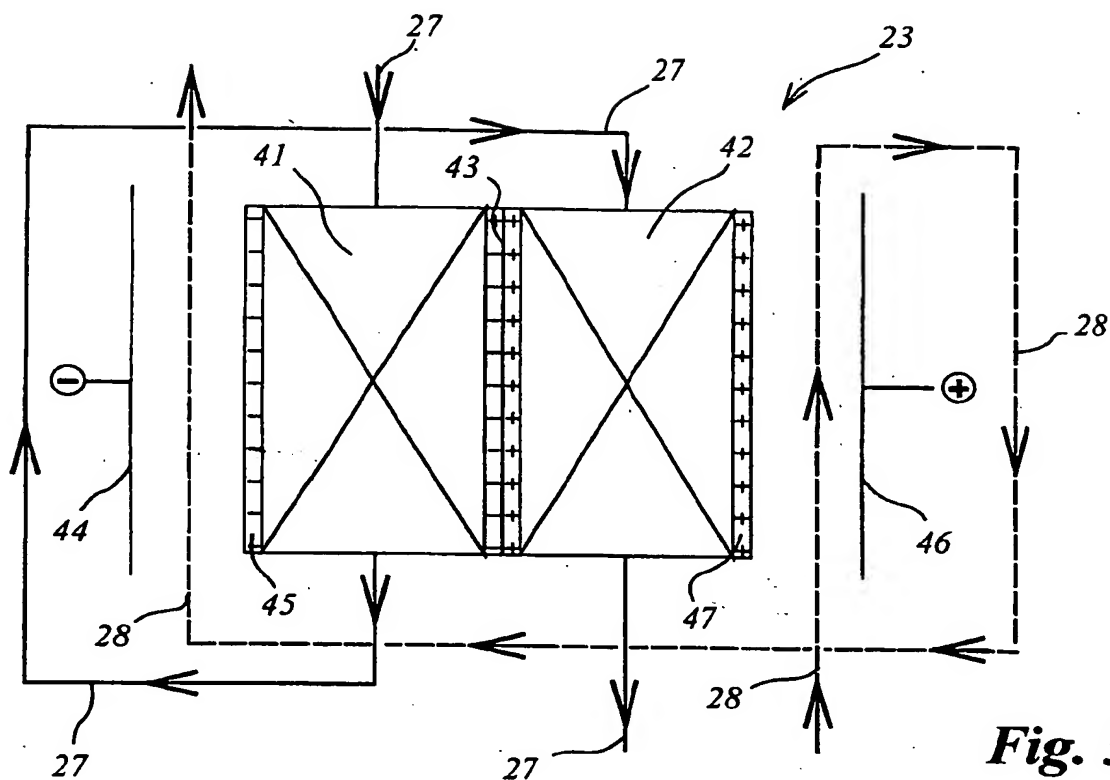
10. Brennstoffzellenaggregat in gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine bipolare Membran (43) zwischen der ersten Kammer und der zweiten Kammer angeordnet ist.

11. Brennstoffzellenaggregat gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Konzentratstrom (28) in einem zweiten Kühlkreislauf (56) geführt wird, wobei stromaufwärts von der Elektrodeionisationskammer (23) ein Wärmetauscher (22) angeordnet ist, welcher den ersten und den zweiten Kühlkreislauf (20, 56) thermisch koppelt.

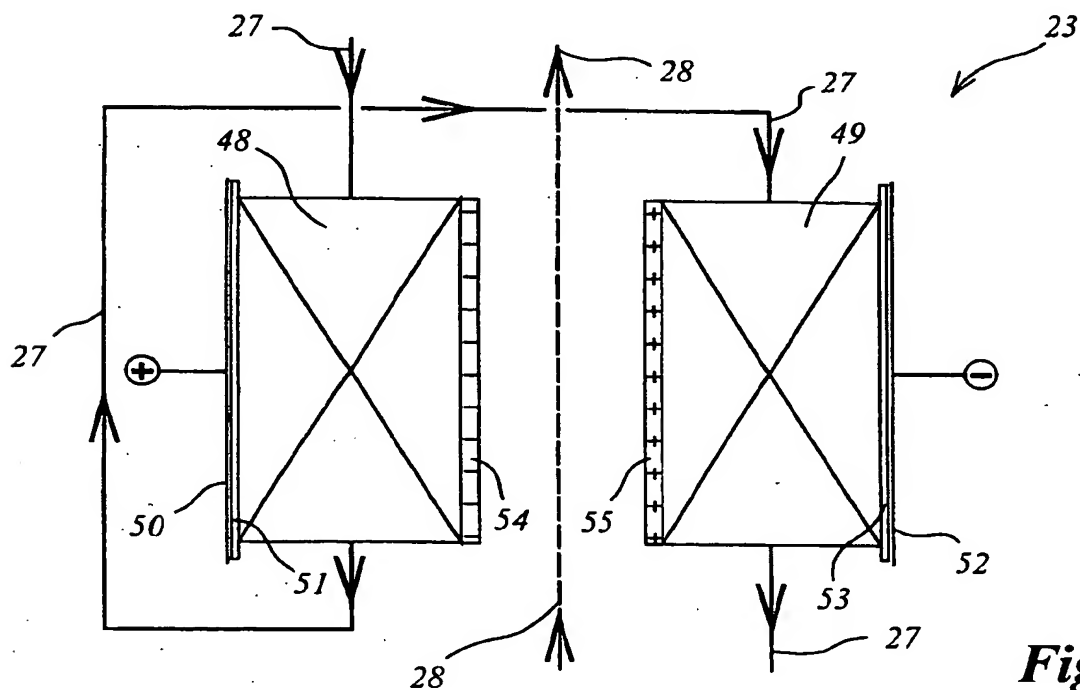
Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen



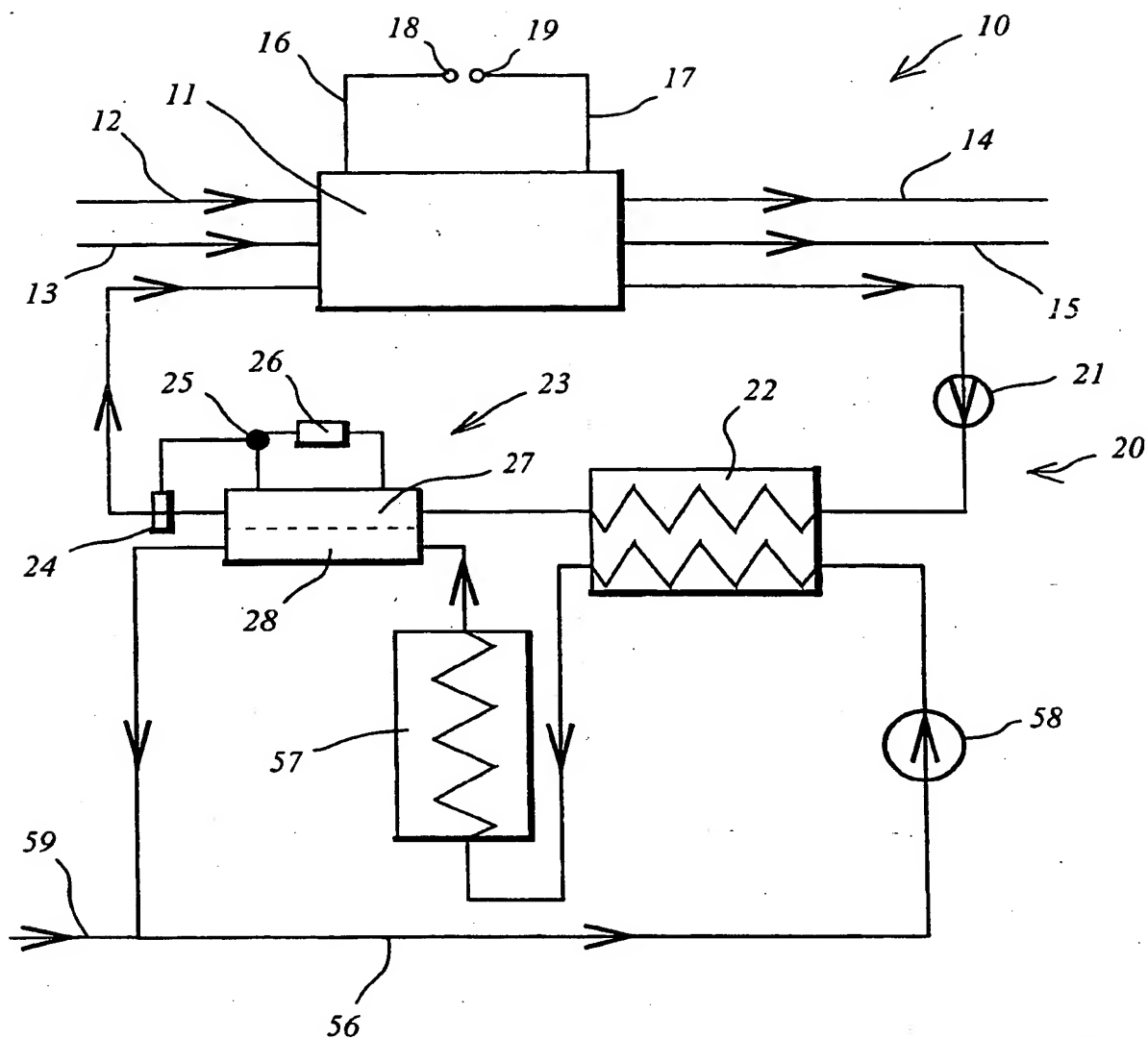




**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)